

• 化学成分 •

皂角刺中二氢黄酮醇类化合物及其细胞毒活性研究

曹冉冉, 高嘉屿, 刘华清, 尹卫平*

河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471023

摘要: 目的 对皂角刺 *Gleditsiae Spina* 中的黄酮类成分进行分离纯化和肿瘤细胞毒活性研究。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱法和 HPLC 制备色谱等多种技术对皂角刺黄酮类化学成分进行分离纯化, 并通过理化性质和 MS、NMR、圆二色谱等谱学数据鉴定化合物的结构。结果 从皂角刺中分离得到 12 个二氢黄酮醇类及黄酮类化合物, 分别鉴定为 (2R,3R)-5,3',4'-三甲氧基-7-羟基二氢黄酮醇 (1)、5,7,3',4'-四羟基二氢黄酮醇 (2)、5-甲氧基-3',4',7-三羟基二氢黄酮醇 (3)、二氢山奈酚 (4)、表儿茶素 (5)、5,7,3',5'-四羟基二氢黄酮醇 (6)、黄颜木素 (7)、(2R,3R)-7,3',5'-三羟基二氢黄酮醇 (8)、(2R,3R)-5,7,3'-三羟基-4'-甲氧基二氢黄酮醇 (9)、槲皮素 (10)、5,7,4'-三羟基黄酮-8-C-葡萄糖苷 (11)、2,7-二甲基-氧杂蒽酮 (12)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为皂角刺二氢黄酮醇 A; 化合物 3、8、9 和 12 均为首次从皂角刺中分离得到。对肿瘤细胞毒活性研究结果显示, 二氢黄酮醇类化合物 1、2、3、7 及黄酮类化合物 10 均表现出较强的细胞毒活性。其中化合物 1 和 3 主要作用于肝癌 HepG2 和食管癌 EC109 细胞株, 化合物 2 主要作用于食管癌 EC109 细胞株, 而化合物 7 则对肝癌、肺癌和胃癌肿瘤细胞均有较强的增殖抑制活性。

关键词: 皂角刺; 二氢黄酮醇; 黄酮; (2R,3R)-5,3',4'-三甲氧基-7-羟基二氢黄酮醇; 黄颜木素; 细胞毒活性

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)05-0707-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.05.002

Flavanonol compounds from thorns of *Gleditsie Spina* and their cytotoxicity

CAO Ran-ran, GAO Jia-yu, LIU Hua-qing, YIN Wei-ping

School of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China

Abstract: Objective To study the flavonoids constituents from the thorns of *Gleditsia sinensis* and their cytotoxicity against tumor cells. **Methods** The compounds were isolated by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography, and HPLC techniques. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic analyses. **Results** Twelve flavonoids were obtained and identified as (2R,3R)-5,3',4'-trimethoxyl-7-hydroxyl-flavanonol (1), 5,7,3',4'-tetrahydroxyl-flavanonol (2), 5-methoxyl-3',4',7-trihydroxyl-flavanonol (3), dihydrokaempferol (4), epicatechin (5), 5,7,3',5'-tetrahydroxyl-flavanonol (6), fustin (7), (2R,3R)-7,3',5'-trihydroxyl-flavanonol (8), (2R,3R)-5,7,3'-trihydroxyl-4'-methoxyl-flavanonol (9), quercetin (10), 5,7,4'-trihydroxylflavone-8-C-glucopyranose (11), and 2,7-dimethyl-xanthone (12), respectively. **Conclusion** Compound 1 is a new component named *G. spina* flavanonol A, and compounds 3, 8, 9, and 12 are isolated from the thorns of *G. sinensis* for the first time. The results of cytotoxicity test show that the dihydroflavanonol compound 7 displays the stronger cytotoxicity against HepG2, A549, and EC109 cell strains, while compounds 1 and 3 have the effects on HepG2 and EC109, and compound 2 has the effect on EC109 cancer cells, respectively.

Key words: *Gleditsiae Spina*; flavanonol; flavones; (2R,3R)-5,3',4'-trimethoxyl-7-hydroxyl-flavanonol; fustin; cytotoxicity

皂角刺 *Gleditsiae Spina* 为皂荚 *Gleditsia sinensis* Lam. 的干燥棘刺, 具有多种药理活性。据记载有抗癌杀菌作用, 功效显著^[1-2]。皂角刺作为我国传统抗癌药物之一, 国内外文献报道其含有的三萜

皂苷和黄酮成分, 是抗癌作用的主要活性物质^[3-4]。为阐明河南伏牛山皂角刺的抗肿瘤活性成分, 本实验对其化学成分进行了研究, 从醋酸乙酯抗癌活性部位中分离得到 12 个二氢黄酮醇类及黄酮类化合

收稿日期: 2015-11-18

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (U1504830); 教育部留学回国人员科研基金资助项目 (13530001); 洛阳市科技攻关项目 (2014010161)

作者简介: 曹冉冉 (1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中草药及天然产物化学研究。

*通信作者 尹卫平, 女, 教授, 博士生导师。Tel: (0379)64231914 E-mail: yinwp@haust.edu.cn

物, 其中化合物 **1** 为一新化合物, 鉴定为 (2*R*,3*R*)-5,3',4'-三甲氧基-7-羟基二氢黄酮醇 [(2*R*,3*R*)-5,3',4'-trimethoxyl-7-hydroxyl-flavanonol, **1**]. 通过波谱分析和与文献数据对照, 化合物 **2**~**12** 分别被确定为 5,7,3',4'-四羟基二氢黄酮醇 (5,7,3',4'-tetrahydroxyl-flavanonol, **2**)^[5]、5-甲氧基-3',4',7-三羟基二氢黄酮醇 (5-methoxyl-3',4',7-trihydroxyl-flavanonol, **3**)^[6]、二氢山奈酚 (dihydrokaempferol, **4**)^[5]、表儿茶素 (epicatechin, **5**)^[5]、5,7,3',5'-四羟基二氢黄酮醇 (5,7,3',5'-tetrahydroxyl-flavanonol, **6**)^[5]、黄颜木素 (fustin, **7**)^[7]、(2*R*,3*R*)-7,3',5'-三羟基二氢黄酮醇 [(2*R*,3*R*)-7,3',5'-trihydroxyl-flavanonol, **8**]^[8]、(2*R*,3*R*)-5,7,3'-三羟基-4'-甲氧基二氢黄酮醇 [(2*R*,3*R*)-5,7,3'-trihydroxyl-4'-methoxyl-flavanonol, **9**]^[9]、槲皮素 (quercetin, **10**)^[7]、5,7,4'-三羟基黄酮-8-*C*-葡萄糖苷 (5,7,4'-trihydroxylflavone-8-*C*-glucopyranose, **11**)^[9]和

2,7-二甲基-氧杂蒽酮 (2,7-dimethyl-xanthone, **12**)^[10]. 所有化合物的结构见图 1。

对肿瘤细胞株的细胞毒活性检测结果显示, 化合物 **1**、**2**、**3**、**7** 和 **10** 对肺癌 (A549)、肝癌 (HepG2) 和食管癌 (EC109) 3 种癌细胞株均呈较强的细胞毒活性, 并且细胞毒作用呈浓度依赖性关系, 但它们对正常人肺成纤维细胞的增殖无抑制作用。

1 仪器与材料

高效液相-离子阱-飞行时间质谱仪 (LC-MS-IT-TOF, 日本岛津公司); Avance 400 MHz 超导核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); UV-2401 紫外光谱仪 (日本岛津公司); RP-HPLC 半制备色谱仪 (美国 Waters 公司); HoribaSEPA-300 型数字式旋光仪 (日本 Hofiba 公司); X-4 显微熔点测定仪 (上海精科实业有限公司); Chirascan 圆二色 CD 光谱仪 (英国应用光物理公司 Applied Photophysics); Sephadex

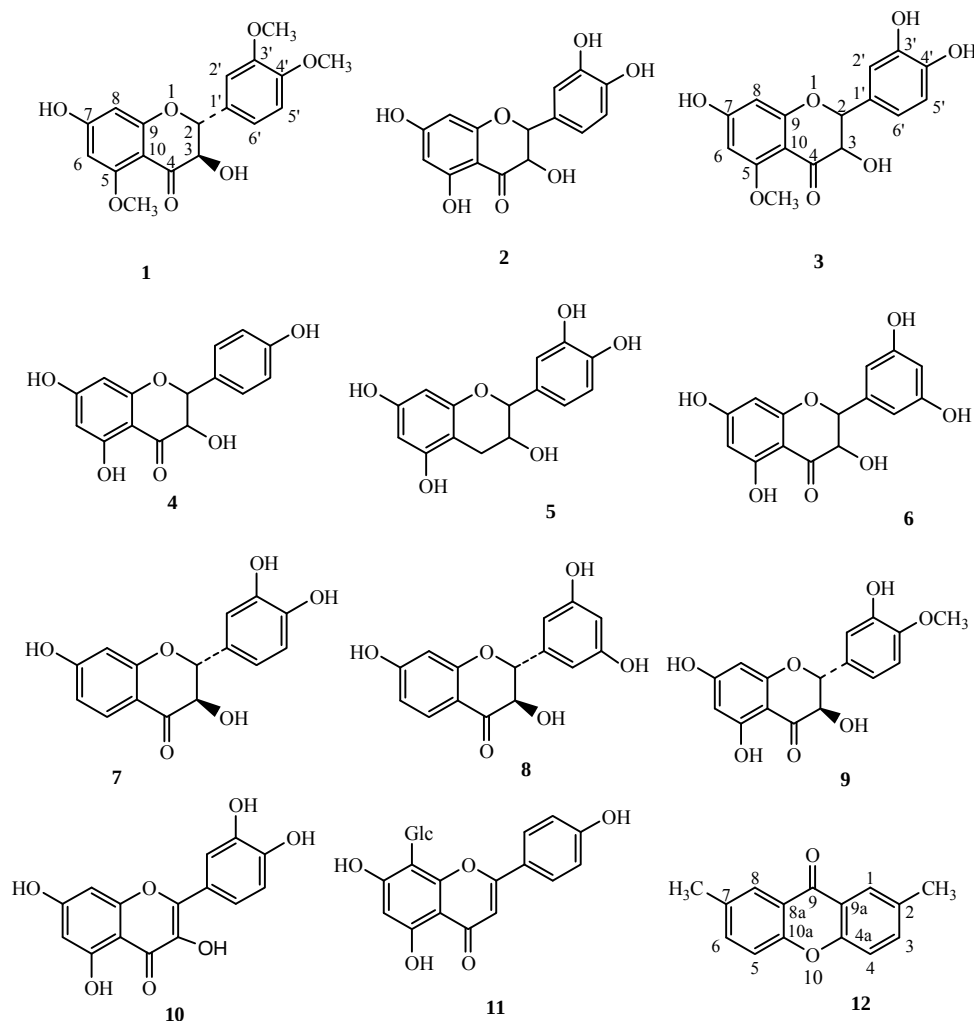


图 1 皂角刺中分离的二氢黄酮醇类和黄酮类化合物的结构

Fig. 1 Separation of flavanonols and flavone compounds from *G. sinensis*

LH-20 凝胶 (日本三菱公司); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱用硅胶 (80~100、200~300 目, 青岛海洋化工厂); 其他试剂均为分析纯。

实验用皂角刺于 2013 年 9 月购自河南洛阳嵩县九店乡基地提供的出口原产地品种, 经河南科技大学农学院侯典云博士鉴定为豆科植物皂荚 *Gleditsia sinensis* Lam. 的干燥棘刺。植物标本 (编号 ZJ-TCB-201309) 存放于河南科技大学伏牛山天然产物资源标本馆。将采收的皂角刺风干后并粉碎为 40 目, 备用。

2 提取与分离

干燥皂角刺 10.9 kg, 粉碎后用 90% 乙醇水溶液提取 3 次, 每次用量 10.0 L, 室温浸渍并超声 3 次以辅助提取。滤过, 合并提取液减压浓缩, 得皂角刺乙醇浸膏共 1.13 kg。浸膏中加水搅拌, 冷沉滤去不溶物后, 先用石油醚除色素, 再用环己烷-醋酸乙酯 (2:8) 萃取。萃取液减压浓缩后得到浸膏 267 g。浸膏经硅胶柱色谱分离, 采用环己烷-醋酸乙酯 (100:0、80:20、60:40、50:50、40:60、20:80、0:100) 梯度洗脱, 共得到 8 个组分 Fr. 1~8。经 HPLC 检测分析, 采用柱色谱和半制备高效液相色谱法对环己烷-醋酸乙酯部位进行分离纯化。首先将 Fr. 2~3 合并制成浸膏后溶解, 采用环己烷-丙酮 (10:1、8:2、6:4、1:1、4:6、2:8) 梯度洗脱, 收集馏份。检查有固体析出的馏份, 并通过重结晶方法分离纯化, 分别得到化合物 7 (46 mg)、10 (80 mg) 和 12 (61 mg); Fr. 4 分别采用半制备 RP-HPLC 分离, 甲醇-水 (100:10、80:20、60:40、50:50、40:60、20:80) 梯度洗脱并富集, 得到化合物 1 (16 mg) 和 3 (13.4 mg); Fr. 5 进一步用硅胶柱色谱反复纯化, 再次用三氯甲烷-丙酮 (9:1、7:3、5:4、1:1、4:5、3:7、1:9) 梯度洗脱分离, 收集 9:1 和 7:3 馏份分别有沉淀析出, 富集滤过后分别得到化合物 4 (71.3 mg) 和 5 (84 mg); 滤液浓缩 2 次固体析出, 滤过并用三氯甲烷-甲醇重结晶, 分别得化合物 2 (24.1 mg) 和 6 (13.9 mg); Fr. 6 通过 HPLC 分离, 采用 ODS C₁₈ 柱, 276 nm 紫外检测, 甲醇-水 (40:60) 洗脱, 体积流量 8 mL/min, 得化合物 8 ($t_R=21$ min, 17 mg) 和 9 ($t_R=29$ min, 15 mg); Fr. 7 用 Sephadex LH-20 凝胶进行柱色谱分离, 用三氯甲烷-丙酮体系分离纯化得到化合物 11 (97 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色固体粉末。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 214 (4.09), 280 (3.62), 326 (2.91)。[α]_D²⁰ +98.4°。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 347.109 0 [M+H]⁺ (计算值 347.108 6), 提示化合物 1 的分子式为 C₁₈H₁₈O₇。计算不饱和度为 10, 推测化合物为芳烃结构。化合物 1 的 ¹H-NMR 谱显示在低场区有 5 个芳氢信号: 在 δ_H 6.96 (1H, d, $J=1.8$ Hz), 6.79 (1H, d, $J=8.1$ Hz), 6.84 (1H, dd, $J=8.1, 1.8$ Hz) 提示存在 ABX 耦合系统质子信号; 质子信号 δ_H 5.92 (1H, d, $J=2.1$ Hz), 5.87 (1H, d, $J=2.1$ Hz) 为苯环上处于间位的 2 个质子信号。在含氧区可以观察到其他 2 个相关质子信号 δ_H 4.90 (1H, d, $J=11.5$ Hz) 和 4.50 (1H, d, $J=11.5$ Hz)。另有 3 个甲氧基信号 δ_H 3.76 (6H, s) 和 3.81 (3H, s)。化合物 1 的 ¹³C-NMR 谱结合其 DEPT 谱数据显示有 18 个碳信号, 包括 1 个羰基碳信号 δ_C 190.3, 7 个季碳信号在 δ_C 165.0, 164.5, 163.7, 162.6, 159.7, 130.8 和 108.1; 5 个次甲基信号 δ_C 128.5, 121.2, 115.6, 95.8, 93.7, 以及位于高场的 2 个与氧相连的亚甲基信号 δ_C 82.7, 72.9, 另有 3 个甲氧基碳信号在 δ_C 56.2×2 和 55.7。以上所述的波谱学特征具有典型的二氢黄酮醇骨架结构^[11-12]。

该化合物的平面结构通过 2D-NMR 来确定, 如图 2 所示, 分析其 ¹H-¹H COSY 及 HSQC 相关图谱确定 3 个结构片段: C-2-C-3、C-6-C-7-C-8、C-2'-C-1'-C-6'-C-5'。HMBC 谱中, H-6 与 C-10 (δ_C 108.1)、甲氧基 H-11 与 C-5 (δ_C 165.0) 的相关信号表明 C-5 直接和 1 个甲氧基相连。通过比较已知该结构类型的化学位移也发现, 化合物 1 显示 C-5 (δ_C 165.0) 化学位移比 C-7 (δ_C 164.5) 移向更低场, 是因为 C-5 上的氢被甲氧基或烷氧基取代后, 受邻位

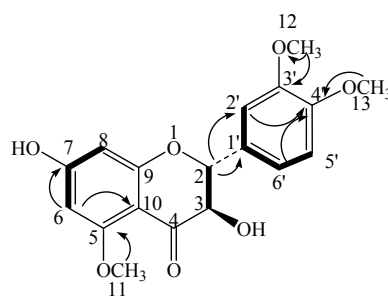


图 2 化合物 1 的主要 ¹H-¹H COSY (—) 及 HMBC (→) 相关

Fig. 2 Key ¹H-¹H COSY (—) and HMBC (→) correlations of compound 1

C-4 羰基和 C-3 羟基影响形成的取代基数目的增加效应, 导致 C-5 的化学位移移向低场。由此推测化合物 **1** 为 C-5 甲氧基取代。采用 NOESY 实验确证, NOESY 谱可以看到甲氧基上的 H-11 (δ_{H} 3.81) 只和 H-6 (δ_{H} 5.87) 有 NOE 相关信号, 因此甲氧基不可能连接在 C-7 位 (化合物 **1** 的 NOESY 相关见图 3)。在 HMBC 谱中, 还可以看到另外 2 个甲氧基的 H-12 与 C-12 (δ_{C} 56.2) 和 C-3' (δ_{C} 159.7) 相关, 揭示 C-3' 连有 1 个甲氧基; 甲氧基 H-13 与 C-4' (δ_{C} 159.7) 相关信号证实 C-4' 连接 C-13 甲氧基; 同样可以解释为因为相邻取代烷基数目的增加, 如包括环上的 3' 和 4' 位都被甲氧基取代后, 造成烷基或取代基拥挤效应导致的 C-3' 和 C-4' 化学位移明显移向低场。HMBC 谱揭示的 H-2 分别与 C-2' (δ_{C} 128.5) 和 C-1' (δ_{C} 130.8) 信号相关, 表明二氢黄酮醇类化合物结构的存在。

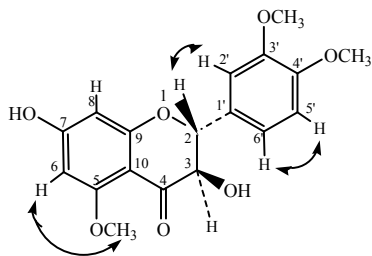


图 3 化合物 **1** 的 NOESY 相关

Fig. 3 NOESY correlations of compound **1**

综上所述, 基本可推测化合物 **1** 为 5,3',4'-三甲氧基-7-羟基二氢黄酮醇。然而根据大量文献报道^[11-13], 含有多甲氧基的二氢黄酮醇化合物有 2 类异构体, 即 7-甲氧基或 5,7-二甲氧基的结构。该化合物为 5-甲氧基-7-羟基二氢黄酮醇, 未见文献报道, 因此化合物 **1** 结构不同于前者任何一类, 为 1 个新的二氢黄酮醇类化合物。

化合物 **1** 的立体结构相对构型可进一步通过它的 NOESY 谱信息 (图 3) 以及 ^1H -NMR 谱中其 H-2 和 H-3 耦合常数的对比分析确定。基于 $J_{\text{H-2,H-3}} = 11.5$ Hz, 判断 2 个氢 H-2 和 H-3 可能处于反式。根据其圆二色谱, 化合物 **1** 在 320 nm 出现正的 Cotton 效应, 且在 210 nm 出现负的 Cotton 效应, 表明这个化合物是 2*R*,3*R*-构型。故确定化合物 **1** 为 (2*R*,3*R*)-5,3',4'-三甲氧基-7-羟基二氢黄酮醇。经文献查阅对照和 SciFinder 检索, 该化合物未见文献报道, 确定化合物 **1** 为 1 个新的二氢黄酮醇化合物, 命名为皂角刺二氢黄酮醇 A。详细的核磁数据归属见表 1。

本实验分离的其他 11 个化合物的结构鉴定, 通

表 1 化合物 **1** 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (400/100 MHz, CD_3OD)

Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data assigned of compound **1** (400/100 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_{H}	δ_{C} (DEPT)
2	4.90 (1H, d, $J = 11.5$ Hz)	82.7 (CH)
3	4.50 (1H, d, $J = 11.5$ Hz)	72.9 (CH)
4		190.3 (C)
5	5.87 (1H, d, $J = 2.1$ Hz)	165.0 (C)
6		95.8 (CH)
7	5.92 (1H, d, $J = 2.1$ Hz)	164.5 (C)
8		93.7 (CH)
9		162.6 (C)
10		108.1 (C)
1'	6.96 (1H, d, $J = 1.8$ Hz)	130.8 (C)
2'		128.5 (CH)
3'		159.7 (C)
4'		163.7 (C)
5'	6.84 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz)	115.6 (CH)
6'	6.79 (1H, d, $J = 8.1$ Hz)	121.2 (CH)
5-OCH ₃	3.81 (3H, s)	55.7 (CH ₃)
3'-OCH ₃	3.76 (3H, s)	56.2 (CH ₃)
4'-OCH ₃	3.76 (3H, s)	56.2 (CH ₃)

过理化性质检验和测得的波谱数据与文献报道数据对照确定。经鉴定这些化合物的 NMR 数据与相应的文献报道基本一致, 故确定为 5,7,3',4'-四羟基二氢黄酮醇 (**2**)^[5]、5-甲氧基-3',4',7-三羟基二氢黄酮醇 (**3**)^[6]、二氢山柰酚 (**4**)^[5]、表儿茶素 (**5**)^[5]、5,7,3',5'-四羟基二氢黄酮醇 (**6**)^[5]、黄颜木素 (**7**)^[7]、(2*R*,3*R*)-7,3',5'-三羟基-二氢黄酮醇 (**8**)^[8]、(2*R*,3*R*)-5,7,3'-三羟基-4'-甲氧基-二氢黄酮醇 (**9**)^[9]、槲皮素 (**10**)^[7]、5,7,4'-三羟基黄酮-8-*C*-葡萄糖苷 (**11**)^[9]和 2,7-二甲氧基-氧杂蒽酮 (**12**)^[10]。

4 细胞毒活性研究及构效关系分析

细胞毒活性检测参照文献报道改良的 MTT 测定法^[14]。所测试的 3 种细胞株肝癌 HepG2、肺癌 A549 和食管癌 EC109 均购于上海复祥生物科技有限公司。阳性对照药为顺氯氨铂 (Cisplatin)。细胞实验以相同配制的药物浓度对 3 株细胞系半数抑制浓度值 (IC_{50}) 来反映各化合物对不同细胞株的抑制作用。受试药物的不同质量浓度溶液的配制, 采用 100 $\mu\text{g/mL}$ 以 PBS 稀释至 6 个所需质量浓度, 阳性对照顺氯氨铂以 50 $\mu\text{g/mL}$ 稀释至 6 个所需质量浓度。体外筛选试验重复 3 次。当待测的 12 个化合物

作用于肿瘤细胞 48 h, 观察其抑制肿瘤细胞增殖活性。结果表明, 化合物 **1**、**2**、**3**、**7** 和 **10** 对肝癌 HepG2、肺癌 A549 和食管癌 EC109 细胞增殖均有明显的抑制活性。测得的各单体化合物对不同癌细胞株的 IC₅₀ 值结果见表 2。表中显示, 化合物 **1**、**3** 主要作用于肝癌 HepG2 和食管癌 EC109 细胞株, 化合物 **2** 主要作用于食管癌 EC109 细胞株, 而化合物 **7** 则对 3 种细胞株均有较强的增殖抑制活性。

表 2 化合物 1~12 对 3 种肿瘤细胞的 IC₅₀ 值Table 2 IC₅₀ of compounds 1—12 to three kinds of tumor cells

化合物	IC ₅₀ /(μg·mL ⁻¹)		
	HepG2	A549	EC109
1	14.11	23.82	17.24
2	20.03	29.20	16.89
3	15.67	24.98	17.91
4	20.82	26.29	18.30
5	19.76	27.63	21.32
6	22.44	19.86	21.99
7	11.56	18.33	18.79
8	19.25	16.56	21.79
9	20.36	35.85	23.25
10	26.33	22.52	19.31
11	>35.00	>35.00	>35.00
12	29.60	41.22	37.93
顺氯氮铂	6.71	5.32	10.56

分析比较它们的构效关系可知, 二氢黄酮醇类结构中的羟基或甲氧基的数目和位置以及 2-取代苯环的顺、反构型的不同, 都可能会影响到它们的活性和活性强度。取代的二氢黄酮醇类化合物的进一步的构效关系和机制还有待深入研究。

上述测试结果揭示, 与一般黄酮类化合物不同, 二氢黄酮醇类化合物对 3 种肿瘤细胞株 A549、EC109 和 HepG2 增殖均有较明显地抑制作用, 尤其对肝癌 HepG2 和食管 EC109 癌细胞株抑制效果显著。因此, 该研究揭示二氢黄酮醇类化合物对肿瘤细胞的毒性作用, 证明其可能是皂角刺中一类重要的、具抗癌药理活性骨架的成分。天然二氢黄酮醇类化合物是广泛存在于药用植物的一类功效化学成分, 然而从药用植物皂角刺中首次分离纯化得到二氢黄酮醇活性成分和筛选抗癌活性, 尚属首次报道。值得关注的是, 从所有单体化合物的 IC₅₀ 值的测试结果可以看出, 它们的 IC₅₀ 值均小于 50 μg/mL。且二氢黄酮醇化合物 IC₅₀ 值均小于相应黄酮类化合

物的 IC₅₀ 值。另一方面它们对人体正常肺组织纤维细胞 (HLF) 的细胞毒性均远远小于其对 3 种癌细胞的毒性, 因此该类二氢黄酮醇化合物极具深入研究的价值。

参考文献

- [1] 南京中医药大学. 《中药大辞典》[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.
- [2] 王国强. 全国中草药汇编 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2014.
- [3] Lee S J, Cho Y H, Kim H, *et al.* Inhibitory effects of the ethanol extract of *Gleditsia sinensis* thorns on human colon cancer HCT116 cells *in vitro* and *in vivo* [J]. *Oncol Rep*, 2009, 22(6): 1505-1512.
- [4] Pak K C, Lam K Y, Law S, *et al.* The inhibitory effect of *Gleditsia sinensis* on cyclooxygenase-2 expression in human esophageal squamous cell carcinoma [J]. *Int J Mol Med*, 2009, 23(1): 121-129.
- [5] Zhou L G, Li D, Gou J, *et al.* Antibacterial phenolic compounds from the spines of *Gleditsia sinensis* Lam. [J]. *Nat Prod Res*, 2007, 21(4): 283-291.
- [6] 桑己曙, 史海明, 闵知大, 峨嵋葛根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(9): 776-778.
- [7] 徐哲, 赵晓颀, 王漪檬, 等. 皂角刺抗肿瘤活性成分的分离鉴定与活性测定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(2): 108-110.
- [8] 来国防, 赵沛基, 倪志伟, 等. 中华青荚叶的一个新果糖酯 [J]. 云南植物研究, 2008, 30(1): 115-120.
- [9] 李万华, 李琴, 王小刚, 等. 皂角刺中黄酮类化学成分的分离鉴定 [J]. 西北大学学报, 2005, 35(6): 763-770.
- [10] Kimura M, Okabayashi I. Spirolactones of xanthene. IV. New method of xanthone synthesis by oxidation of novel spirolactones of dibenzo [c, h] xanthene and xanthenes [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(1): 136-141.
- [11] Jenkins T, Bhattacharyya J, Majetich G, *et al.* Flavonoids from the root-bark of *Dioclea grandiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(4): 723-730.
- [12] Chen T, Li J X, Cao J S, *et al.* A new flavanone isolated from rhizoma *Smilacis glabrae* and the structural requirements of its derivatives for preventing immunological hepatocyte damage [J]. *Planta Med*, 1999, 65(1): 56-59.
- [13] Islam M T, Tahara S, Dihydroflavonols from *Lannea coromandelica* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54(8): 901-907.
- [14] Hu Q F, Zhou B, Ye Y Q, *et al.* Cytotoxic deoxybenzoins and diphenylethylenes from *Arundina graminifolia* [J]. *J Nat Prod*, 2013, 76(10): 1854-1859.